

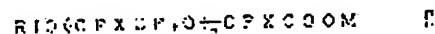
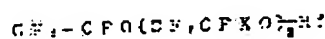
(11)Publication number : 61-223007
(43)Date of publication of application : 03.10.1986

C08F214/18
C08F 2/26

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD
(72)Inventor : OKA MASAHIKO
MORITA SHIGERU
KANO HIDEO
KUWABARA KAZUHIKO
TOMOTA MASAYASU

PURPOSE: The emulsion polymerization of perfluorovinyl ether and fluoro-olefins is effected in the presence of a specific emulsifier to give an elastomeric copolymer of reduced fluoro-olefin content.

CONSTITUTION: A perfluorovinyl ether of formula I (Rf is 1W6C perfluoroalkyl; X is F, trifluoromethyl; m is 1W5), usually 12W15mol%, and at least one fluoro-olefin selected from tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, chlorofluoroethylene, vinylidene fluoride and vinyl fluoride, usually 50W88mol%, are subjected to emulsion polymerization in the presence of an emulsifier of formula II (M is H, ammonium, alkali metal; n is 0W5), e.g., G3F7OCF(CF3)COONH4 in an amount of 0.5W20wt% based on water.



[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

<http://www19.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAWdaidFDA361223007P1.ht...> 03/09/17

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平5-13961

⑬ Int. Cl. °

C 08 F 214/18
2/28

識別記号

MKK
MBM

庁内整理番号

9166-4 J
7442-4 J

⑭ 公告 平成5年(1993)2月23日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フルオロエラストマーの乳化重合法

審 判 昭63-7351

⑯ 特 願 昭60-65184

⑰ 公 開 昭61-223007

⑱ 出 願 昭60(1985)3月28日

⑲ 昭61(1986)10月3日

⑳ 発 明 者 岡 正 彦 滋賀県大津市日吉台2丁目18-6
 ㉑ 発 明 者 守 田 滋 大阪府池田市五月丘3丁目3-45-501
 ㉒ 発 明 者 叶 秀 雄 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21
 ㉓ 発 明 者 桑 原 和 彦 大阪府門真市向島町7-3 ハイッ北山301
 ㉔ 発 明 者 友 田 正 康 滋賀県大津市南郷2-24-7
 ㉕ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉖ 代 理 人 弁理士 青 山 孫 外2名

審判の合議体 審判長 武 井 英 夫 審判官 近 藤 兼 敏 審判官 仁 木 由 美 子

㉗ 参 考 文 献 特 公 昭48-34836 (JP, B 1)

1

2

㉘ 特許請求の範囲

1 一般式:



〔式中、Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素またはトリフルオロメチル基、mは1～3の整数を表す。〕

で示されるパーフルオロビニルエーテルと、

テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドおよびビニルフルオライドから選ばれた少なくとも1種のフル

オロオレフィンとを、

一般式:



〔式中、RfおよびXは前記と同意義。Mは水素、アンモニウムまたはアルカリ金属、nは0～5の整数を表す。〕

で示される乳化剤化合物を、使用する水に対して0.5～20重量%の範囲で存在させて乳化重合を行うことを特徴とするフルオロエラストマーの乳化重合方法。

2 フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンである特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

発明の詳細な説明

本発明は、フルオロエラストマーの乳化重合法に関し、更に詳しくはパーフルオロビニルエーテルとテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドおよびビニルフルオライドから選ばれた少なくとも1種のフルオロオレフィン（以下、単にフルオロオレフィンという。）とを特定の乳化剤の存在下に乳化重合するフルオロエラストマーの乳化重合法に関する。

パーフルオロビニルエーテルとフルオロオレフィンとを溶液重合してフルオロエラストマーを製造する方法は知られている（特開昭58-71906号公報参照）。

一般に工業的にエラストマーを製造する場合、乳化重合が好ましいとされており、パーフルオロビニルエーテルとフルオロオレフィンとの共重合エラストマーにおいても、重合速度と高分子量のエラストマーを得るという観点から乳化重合が好ましいことは言うまでもない。

しかしながら、前記2種のモノマーを乳化重合すると、水に対する溶解度がパーフルオロビニル

3

エーテルとフルオロオレフィンとでは大きく相違している、つまりフルオロオレフィンに比べパーフルオロビニルエーテルの方が水に溶解し難く、その結果フルオロオレフィン含有量の多い樹脂状の共重合体しか得られず、目的とするエラストマー状の共重合体を得ることはできない。

本発明者らは、パーフルオロビニルエーテルとフルオロオレフィンとの乳化重合における前記欠点を解消すべく、種々検討を重ねた結果、特定の乳化剤を使用すれば目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、

一般式：

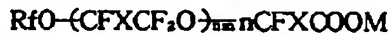


【式中、Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素またはトリフルオロメチル基、mは1～3の整数を表す。】

で示されるパーフルオロビニルエーテルと

テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリドおよびビニルフルオリドから選ばれた少なくとも1種のフルオロオレフィンとを、

一般式：



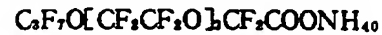
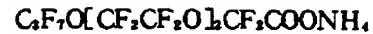
【式中、RfおよびXは前記と同意義。Mは水素、アンモニウムまたはアルカリ金属、nは0～5の整数を表す。】

で示される乳化剤化合物を、使用する水に対して0.5～20重量%の範囲で存在させて乳化重合することを特徴とするフルオロエラストマーの乳化重

合法に存する。
前記乳化剤化合物の具体例としては次の化合物が挙げられる：



4



乳化剤化合物の使用量は、水に対して0.5～20重量%が適当である。0.5重量%未満の時は、乳化重合での共重合体を得られにくい。20重量%を越えると、不経済であるばかりでなく、得られたエマルジョンを凝析してエラストマー状共重合体を回収する際、乳化剤の除去が困難となる。

パーフルオロビニルエーテルとフルオロオレフィンとの割合は、前者12～50モル%および後者50～88モル%が適している。

本発明の乳化重合において用いられる重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物、もしくは過酸化物と還元剤との組み合わせであるレッドツクス開始剤、アゾ化合物などが挙げられる。高分子量の共重合体を得るためには低温でレッドツクス開始剤を用いて重合を行なうのが好ましい。

分子量の調節は、共重合速度と開始剤量の関係を調節して行なうことも可能であるが、容易には連鎖移動剤の添加により行なうことができる。連鎖移動剤としては、炭素数4～6の炭化水素類、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、有機ハロゲン化合物（たとえば CCl_4 、 $CBrCl_3$ 、 CF_3Br 、 $CF_3CFBrCF_3$ 、 CF_3I_2 ）などを有利に使用することができる。フルオロカーボン化合物（たとえば CF_3I_2 、 $I(CF_2)_4I$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2I$ ）を連鎖移動剤として使用する場合、よう素は分子端末に結合してなおラジカル的に活性な状態であるため、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどの多官能性不飽和化合物の存在下にパーオキサイドをラジカル源とするパーオキサイド加硫が可能となる利点がある。

重合温度は、開始剤の分解温度により決定されるが、高分子量の共重合体を与えるという観点からは、0～100℃が望ましい。

重合圧力は、得ようとする共重合体中のパーフルオロビニルエーテルの割合には依存するが、エラストマー状共重合体を得るには、0～10kg/cm²Gが望ましい。

本発明の乳化重合法においては、パーフルオロビニルエーテルとフルオロオレフィンとの共重合のみに限られることなく、これら両モノマーに加えて更に他の含フッ素モノマーの1種またはそれ以上を共重合させて、目的とするエラストマーの

5

性質を改良する場合も含まれる。これら他の含フッ素モノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブチレン、パーフルオロ（メチルシクロプロピレン）、パーフルオロアレン、 α , β , β -トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル〔たとえば、*



〔式中、Xは前記と同意義。oおよびpはそれぞれ0~2の整数を表す。〕

で示されるモノマーを共重合させることによって、本発明のフルオロエラストマーの架橋反応性を高めることもできる。

次に実施例および比較例を示し、本発明の製造方法を具体的に説明する。

実施例 1

内容積50mlのガラス製オートクレーブに、純水30 ml、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}-(\text{CF}_3)_2\text{COONH}_4$ 0.6 g、 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}_2$ 5 gを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した後、攪拌を行ないながら80℃でテトラフルオロエチレンを2.0kg/cm²Gまで圧入した。次いで、これに過硫酸アンモニウムの8.2g/l水溶液1 mlをテトラフルオロエチレンガスで圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が降下するので、1.0kg/cm²Gまで低下したところでテトラフルオロエチレンで2.0kg/cm²Gまで復圧し、1.0kg/cm²Gと2.0kg/cm²Gとの間で昇圧、降圧を繰り返した。

反応開始から6時間31分後に重合槽を冷却し、未反応モノマーを放出して反応を停止した。

生成物は、固形分含量18.5重量%の水性乳濁液であつた。この水性乳濁液にアセトンを添加して凝析を行ない、凝析物を水洗し、乾燥してゴム状共重合体4.95gを得た。この共重合体の組成を¹⁹F-NMRで調べたところ、上記パーフルオロビニルエーテルの含有量は31モル%であつた。

比較例 1

$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COONH}_4$ の代わりに $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COONH}_4$ 0.61 g（水に対して2重量%）を用い、上記実施例1で用いたのと同じ過硫酸アンモニウム水溶液2 mlを使用し、反応時間を7時間36分とした以外は実施例1と同様の手

6

パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）など〕、ポリフルオロアクリル酸、ポリフルオロビニル酢酸、ポリフルオロビニルエーテルスルホン酸、ポリフルオロジエン酸などが例示される。更に、式：

順を繰り返して固形分含量15.4%の水性乳濁液を得た。共重合体の収量は4.17gであり、そのビニルエーテル含有量は10モル%で、樹脂状重合体であつた。

実施例 2

内容積50mlのガラス製オートクレーブに、純水40 ml、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}-(\text{CF}_3)_2\text{COONH}_4$ 1.8 g、 $\text{CF}_3=\text{CFO}[\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2\text{C}_6\text{F}_4$ 4.5 gを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した後、攪拌を行ないながら50℃でテトラフルオロエチレンを5.0kg/cm²Gまで圧入した。次いで、これに過硫酸アンモニウムの9.4g/l水溶液1 mlをテトラフルオロエチレンガスで圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が降下するので、4.0kg/cm²Gまで低下したところでテトラフルオロエチレンで5.0kg/cm²Gまで復圧し、4.0kg/cm²Gと5.0kg/cm²Gとの間で昇圧、降圧を繰り返した。

反応開始から5時間50分後に重合槽を冷却し、未反応モノマーを放出して反応を停止した。

生成物は、固形分含量11.0重量%の水性乳濁液であつた。この水性乳濁液にアセトンを添加して凝析を行ない、凝析物を水洗し、乾燥してゴム状重合体3.98gを得た。この共重合体の組成を¹⁹F-NMRで調べたところ、上記パーフルオロビニルエーテルの含有量は25モル%であつた。

実施例 3

内容積1 lのガラス製オートクレーブに、純水500 ml、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 5 g、 $\text{C}_6\text{F}_7-\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{COONH}_4$ 50 g、 $\text{CF}_3=\text{CFO}[\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2\text{CFC}_6\text{F}_7$ 200 gを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した後、攪拌を行ないながら30℃でテトラフルオロエチレンを3.0kg/cm²Gまで圧入した。次いで、これに亜硫酸ナトリウムの5.2g/l水溶液1 mlと過硫酸アンモニウムの

9.4 g/ℓ 水溶液 1 ml をテトラフルオロエチレンガスで圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が低下するので、2.0 kg/cm²G まで低下したところでテトラフルオロエチレンで 3.0 kg/cm²G まで復圧し、2.0 kg/cm²G と 3.0 kg/cm²G との間で昇圧、降圧を繰り返した。

反応開始から 2 時間 15 分後に重合槽を冷却し、未反応モノマーを放出して反応を停止した。

生成物は、固形分含量 21.8 重量% の水製乳濁液であつた。この水性乳濁液にアセトンを添加して凝析を行ない、凝析物を水洗し、乾燥してゴム状共重合体 120 g を得た。この共重合体の組成を ¹⁹F-NMR で調べたところ、上記パーフルオロビニルエーテルの含有量は 27 モル% であつた。

比較例 2

乳化剤として C₆F₅OCF(CF₃) CF₂OCF-(CF₃) COONH₄ の代わりに F₃C₁₁COO-NH₄ 50 g を用い、上記実施例 3 で用いたのと同じ亜硫酸ナトリウム水溶液および過硫酸アンモニウム水溶液の添加量をそれぞれ 2 ml とし、反応時間を 2 時間 39 分とする以外は実施例 3 と同様の手順を繰り返して固形分含量 18.5 重量% の水性乳濁液を得た。アセトン凝析を行なつて得た共重合体のビニルエーテル含量を調べたところ 6 モル% であり、共重合体は樹脂状であつた。

実施例 4

内容積 1 ℓ のガラス製オートクレーブに、純水 500 ml、Na₂HPO₄ · 12H₂O 5 g、C₆F₅-OCF(CF₃) CF₂OCF(CF₃) COONH₄ 50 g、CF₂=CFO(CF₂CF(CF₃) O)-C₆F₅ 200 g および I (CF₃)₁₁ 5 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換した後、攪拌を行ないながら 5℃ でテトラフルオロエチレンを 2.0 kg/cm²G まで圧入した。次いで、これに亜硫酸ナトリウムの 6.5 g/ℓ 水溶液 1 ml、過硫酸アンモニウムの 11.7 g/ℓ 水溶液 1 ml および硫酸第 2 鉄の 17.5 g/ℓ 水溶液 1 ml をテトラフルオロエチレンガスで圧入し、重合反応を開始させた。

反応の進行と共に圧力が低下するので、1.0 kg/cm²G まで低下したところテトラフルオロエチレンで 2.0 kg/cm²G まで復圧し、1.0 kg/cm²G と 2.0 kg/cm²G との間で昇圧、降圧を繰り返した。

反応開始から 30 時間 48 分後に重合槽を冷却し、未反応モノマーを放出して反応を停止した。

得られた水性乳濁液にアセトンを添加して凝析を行ない、凝析物を水洗し、乾燥してゴム状共重合体 169 g を得た。この共重合体の組成を ¹⁹F-NMR で調べたところ、上記パーフルオロビニルエーテルの含有量は 28 モル% であつた。

実施例 5

内容積 300 ml の重合槽に、純水 100 ml および乳化剤として C₆F₅OCF(CF₃) CF₂OCF-(CF₃) COONH₄ 10 g、リン酸水素二ナトリウム 12 水和物 1 g およびパーフルオロビニルエーテル CF₂=CFO(CF₂-CF(CF₃) O)-C₆F₅ 20 g を仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換した後、真空にし、15℃ にてヘキサフルオロプロピレン (HFP) を内圧 0 kg/cm² (ゲージ圧) まで圧入し、さらにビニリデンフルオリド (VdF) / HFP (モル比 92/8) モノマー混合物で 7.0 kg/cm² に昇圧した。

次いで、亜硫酸ナトリウム 5.3 g の純水 1 ml 溶液および過硫酸アンモニウム 2 g の純水 1 ml 溶液を VdF/HFP 混合ガスと共に順次圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴つて圧力が低下するので、6.5 kg/cm²G まで低下した時点で VdF/HFP 混合ガスで 7.0 kg/cm²G まで再加圧し、降圧と昇圧を繰り返しつつ、重合を継続し、重合開始から 3 時間 47 分後、未反応モノマーを放出して水平乳濁液を得た。

この水性乳濁液を凍結により凝析し、凝析物を水洗、真空乾燥してゴム状重合体 6.8 g を得た。この重合体の組成は、VdF : HFP : CF₂=CFO(CF₂-CF(CF₃) O)-C₆F₅ = 61 : 7 : 32 (モル比)、ガラス転移温度は -36℃ で、ビニルエーテル単位を多く含む耐低温に優れたゴム状重合体を得られた。

比較例 3

C₆F₅OCF(CF₃) CF₂OCF-(CF₃) COONH₄ を 0.6 g の代わりに 0.03 g (0.5 重量% 以下である 0.1 重量% に相当) 用い、実施例 1 で用いたのと同じ濃度の過硫酸アンモニウム水溶液 2 ml を使用し、反応時間を 2 時間 51 分とした以外は実施例 1 と同様の手順を繰り返して固形分含量 23% の水性乳濁液を得た。これを実施例 1 と同様に凝析、水洗、乾燥したところ、共重合体 2.3 g を得たが、樹脂状重合体であつた。この共重合体の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、そのビニルエーテル含有量は 1 モル% 以下と少ないことが

分かった。

実施例 6

次に示す加硫組成物を常法によりオープンロールで均一に配合し、下記条件で加硫し、加硫ゴムの物性値を求めた。

成 分

実施例 4 で得た共重合体

ミディアムサーマルカーボン

パーオキサイド (パーヘキサ25B)

トリアリルイソシアヌレート

重量部

100

20

1.5

4.0

加硫条件

プレス加硫

オープン加硫

物性値は次の通りであった。

5 100%モジュラス

引張り強さ

伸 び

JIS硬さ

なおこれらの物性値はJIS K 6301に準じて測

定した。

160℃×10分

200℃×4時間

56kg/cm²

96kg/cm²

187%

77